



AUSGEGEBEN-AM

11. JULI 1930

REICHSPATENTAMT
PATENTSCHRIFT

№ 477 437

KLASSE 12k GRUPPE 8

I 27852 IVb/12k

Tag der Bekanntmachung über die Erteilung des Patents: 23. Mai 1929

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges. in Frankfurt a. M.*)

Verfahren zur katalytischen Darstellung von Cyanwasserstoff aus Formamid

Zusatz zum Patent 476 662

Patentiert im Deutschen Reiche vom 11. April 1928 ab

Das Hauptpatent hat angefangen am 20. Dezember 1924.

In dem Hauptpatent 476 662 ist ein Verfahren zur Herstellung von Cyanwasserstoff beschrieben, bei dem man Formamid oder ammoniumformiatthaltiges Formamid so rasch auf Temperaturen vorteilhaft über 400° erhitzt, gegebenenfalls in Gegenwart von wasserabspaltenden, nicht metallischen Katalysatoren und unter vermindertem Druck, daß die Erhitzungsdauer höchstens 1 Sekunde, vorteilhaft weniger als $\frac{1}{10}$ Sekunde beträgt. An anderer Stelle ist ferner beschrieben, Cyanwasserstoff in der Weise herzustellen, daß man Formamid oder Ammoniumformiat in Mischung mit Ammoniak oder anderen Gasen bei erhöhter Temperatur über wasserabspaltende Katalysatoren leitet. Als wasserabspaltende Katalysatoren gelten hierbei allgemein solche Stoffe, die als Katalysatoren bei Dehydratationskatalysen von in dampf- oder gasförmigem Zustand befindlichen Substanzen bei erhöhten Temperaturen benutzt werden, also Verbindungen wie Metalloxyde und Hydroxyde, Silikate, Phosphate, Borate; hierher gehören z. B. Oxyde des Aluminiums, Thoriums, Titans, Zirkons, Eisens, Mangans, Berylliums, Zinks u. a.; Aluminiumsilikat,

Silikagel, Aluminiumphosphate, Magnesiumphosphate, Aluminiumsulfat u. a.; diese Katalysatoren können entweder für sich allein oder auf Trägern, wie Bimsstein, Asbest, aktive Kohle u. a. Verwendung finden.

Es wurde nun gefunden, daß man bei der katalytischen Herstellung von Cyanwasserstoff aus Formamid oder ammoniumformiatthaltigem Formamid sehr gute Ausbeuten an Cyanwasserstoff erhält, wenn man die Dämpfe der Ausgangsstoffe in erheblicher Verdünnung mit großer Geschwindigkeit bei Temperaturen über 300°, bei Verwendung von Metallrohren in Abwesenheit von wasserabspaltenden Katalysatoren, über Metalle als Katalysatoren leitet.

Die Metalle können hierbei für sich allein oder als Legierungen in beliebiger Form, wie Körner, Späne, Drahtnetze, gegebenenfalls auf Trägern oder zusammen mit anderen Verbindungen verwendet werden. Es genügt auch schon, die Wandung des Reaktionsgefäßes aus dem wirksamen Metall herzustellen oder mit diesem auszukleiden. Man kann hierbei beispielsweise als Reaktionsgefäß ein Metallrohr verwenden, dessen Querschnitt und

*) Von dem Patentsucher sind als die Erfinder angegeben worden:

Dr. Eduard Münch und Dr. Fritz Nicolai in Ludwigshafen a. Rh.

Länge den für die schnelle Durchführung der Dämpfe erforderlichen Bedingungen angepaßt sind. Die nach dem bekannten Verfahren erforderliche Füllung des Rohres mit wasserabspaltenden Katalysatoren ist dann entbehrlich.

Um eine erhebliche Verdünnung und große Geschwindigkeit zu erzielen, ist es erforderlich, die Dämpfe von Formamid oder ammoniumformiathaltigem Formamid entweder unter vermindertem Druck oder in Mischung mit Ammoniak oder solches enthaltenden indifferenten Gasen oder mit indifferenten Gasen allein über die Metallkatalysatoren oder durch die metallenen Rohre zu leiten.

Je nach der Art der verwendeten Metalle sind die für die besten Ausbeuten erforderlichen Temperaturen verschieden; während beispielsweise für Flußeisen oder für V2A-Stahl Temperaturen von etwa 350 bis 450° zweckmäßig sind, sind bei Verwendung von Nickel Temperaturen von 450 bis 500° und von Aluminium solche von 500 bis 600° geeignet; die geeignetsten Temperaturen hängen überdies noch von der Form des angewandten Metalls ab.

Metalle kann man nicht als wasserabspaltende Katalysatoren bezeichnen, da es nicht üblich ist, sie zu Dehydratationskatalysen zu verwenden. Es war daher keinesfalls vor auszusehen, daß Metalle allgemein in besonders wirksamer Weise geeignet sind, die Zersetzung des Formamids vorzugsweise in eine Richtung, nämlich in die der Wasserabspaltung unter Bildung von Cyanwasserstoff zu leiten.

Ein besonderer Vorzug der metallischen Katalysatoren besteht darin, daß unter Gewinnung nahezu theoretischer Ausbeuten bei gleichem Kontaktvolumen bedeutend höhere Durchsätze erzielt werden können, wie mit den bekannten wasserabspaltenden Katalysatoren; die Leistung einer gegebenen Apparatur kann dadurch auf ein mehrfaches gesteigert und es kann auch bei niedrigeren Temperaturen gearbeitet werden. Außerdem sind die Katalysatoren, z. B. Metallabfälle, wie Eisenstanzen usw., billig zu beschaffen und wenig der Abnutzung unterworfen.

Beispiel 1

Durch eine auf 370° erhitzte Eisenschlange, die eine Länge von etwa 3 m und eine lichte Weite von 8 mm hat, werden die Dämpfe von Formamid bei einem verminderten Druck von 10 bis 20 mm Hg mit solcher Geschwindigkeit geleitet, daß in der Stunde etwa 1 bis 2 Mol. Formamid durchgesetzt werden. Es entsteht Cyanwasserstoff in einer Ausbeute von 93% d. Th.

Verwendet man statt der Eisenschlange

eine ähnlich dimensionierte Aluminium- oder Nickelschlange und hält die Temperatur auf 500 bis 550° bzw. 480 bis 500°, so entsteht ebenfalls Cyanwasserstoff in Ausbeuten von über 90%.

Beispiel 2

Durch die in Beispiel 1 erwähnte auf 370° erhitzte Eisenschlange werden bei gewöhnlichem Druck die Dämpfe von Formamid in Mischung mit einem großen Überschuß an Ammoniak geleitet. Es entsteht Cyanwasserstoff in Ausbeuten bis zu 98% d. Th.

Verwendet man Formamid, das 5 bis 10% Ammoniumformiat oder Ameisensäure enthält, so erzielt man ebenfalls sehr hohe Ausbeuten.

Beispiel 3

Die Dämpfe von etwa 2 bis 5 Mol. Formamid werden innerhalb einer Stunde unter einem verminderten Druck von etwa 10 mm Hg durch ein auf 420 bis 450° erhitztes V2A-Rohr von 120 cm Länge und 25 bis 30 mm lichter Weite geführt und die abziehenden Dämpfe in Natronlauge geleitet. Die Ausbeute an Cyanwasserstoff bzw. Natriumcyanid beträgt über 90% d. Th.

Beispiel 4

Wird das in Beispiel 3 erwähnte V2A-Rohr zu etwa zwei Drittel mit Eisenspänen gefüllt, so läßt sich der Durchsatz an Formamid nahezu verdoppeln ohne Beeinträchtigung der Ausbeute.

Beispiel 5

Verwendet man an Stelle der in Beispiel 4 erwähnten Eisenspäne Aluminiumschnitzel, die sich beispielsweise in einem Heizrohr aus Quarz befinden, so werden bei 570 bis 580° nahezu 95% des Formamids in Cyanwasserstoff umgesetzt.

In ähnlicher Weise können Späne, Körner anderer Metalle, z. B. Mangan oder Legierungen, z. B. Ferrosilicium, gegebenenfalls auf Trägern oder zusammen mit anderen Verbindungen verwendet werden.

Beispiel 6

In einem Kupferkolben von 10 l Fassungsraum, der in einem Salpeterbad auf 300 bis 350° geheizt wird, werden innerhalb einer Stunde 8 kg Formamid verdampft. Die Dämpfe werden unter einem verminderten Druck von 20 bis 30 mm Hg durch einen im Salpeterbad auf 400 bis 430° geheizten eisernen Kontaktofen geleitet, der als Kontakt 10 l alitierte Eisenstanzen enthält. Die abziehenden Dämpfe werden auf etwa 50° heruntergekühlt, worauf man die gebildete Cyan-

wasserstoffsäure in Natronlauge absorbiert.
Es werden stündlich 7,93 kg Natriumcyanid
erhalten = 91% d. Th.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Ausführungsform des Verfahrens ge-
mäß Patent 476 662 zur katalytischen Dar-
stellung von Cyanwasserstoff aus Form-
amid oder ammoniumformiathaltigem
Formamid, darin bestehend, daß man die
Dämpfe dieser in erheblicher Verdünnung
und mit großer Geschwindigkeit bei Ver-
wendung von Metallrohren in Abwesen-
heit von wasserabspaltenden Katalysato-
ren bei Temperaturen über 300° Metall-
katalysatoren leitet.

2. Ausführungsform des Verfahrens
nach Anspruch 1, darin bestehend, daß
man die Reaktion in Rohren, die aus kataly-
tisch wirkendem Metall hergestellt oder
mit diesem ausgekleidet sind und sonst
keinen Katalysator enthalten, ausführt.

3. Ausführungsform des Verfahrens
nach Anspruch 1 und 2, darin bestehend,
daß man unter vermindertem Druck
arbeitet.

4. Ausführungsform des Verfahrens
nach Anspruch 1 bis 3, darin bestehend,
daß man als Verdünnungsmittel Ammo-
niak oder solches enthaltende indifferente
Gase oder indifferente Gase allein verwen-
det.

L über

